








Process for manufacturing of highly elastic Polyurethane foams

Patent number: EP1266918
Publication date: 2002-12-18
Inventor: ARLT ANDREAS (DE); WAGNER KLAUS (DE);
VARENKAMP VOLKER (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- **international:** C08G18/48
- **european:** C08G18/66P2B4, C08G18/40A13, C08G18/48A8,
C08G18/48F5B, C08G18/63G
Application number: EP20020010786 20020515
Priority number(s): DE20011029062 20010615

Also published as:

 US6660783 (B2)
 US2003036578 (A1)
 EP1266918 (A3)
 DE10129062 (A1)

Cited documents:

 EP0884338
 EP0731120
 EP0778301

Abstract of EP1266918

Highly elastic polyurethane foams have a DIN EN ISO 2440 and DIN EN ISO 1856 (Process A) humid aged compression set (HACS) \leq 15% and a DIN EN ISO 1856 (Process C) wet compression set (WCS) \leq 20%.

An Independent claim is also included for highly elastic polyurethane foams obtained by reacting (A) a polyisocyanate with (B) a component comprising by weight (B1) a polymerpolyol (5-75%) and (B2) a mixture (25-95%) consisting of (i) a polyetheralcohol (70-98%) of mol. wt. 3500-6500, functionality \leq 3 and ethylene oxide (EO) content 8-20 wt.% and (ii) a polyetheralcohol (2-30%) of mol. wt. 4000-7000, functionality 4-8 and EO content 5-15 wt.%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 266 918 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.12.2002 Patentblatt 2002/51

(51) Int Cl.7: **C08G 18/48**

(21) Anmeldenummer: 02010786.8

(22) Anmeldetag: 15.05.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 15.06.2001 DE 10129062

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Arlt, Andreas**
49457 Drebber (DE)
• **Wagner, Klaus**
49419 Wagenfeld (DE)
• **Varenkamp, Volker**
49448 Stemshorn (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von hochelastischen Polyurethanschaumstoffen

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochelastischen Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von

a) Polyisocyanaten mit

b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen,

dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) eine Mischung, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung,

b1) 5 bis 75 Gew.-% mindestens eines Polymerpolyols

b2) 25 bis 95 Gew.-% einer Mischung, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung b2),

b2i) 70 bis 98 Gew.-% mindestens eines Poly-

theralkohols mit einem Molekulargewicht im Bereich von 3500 und 6500 g/mol, mit einer Funktionalität kleiner oder gleich 3 und mit einem Gehalt an Ethylenoxid im Bereich zwischen 8 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, und 2 bis 30 Gew.-% mindestens eines Polyetheralkohols mit einem Molekulargewicht größer 4000 bis 7000 g/mol, einer Funktionalität zwischen 4 und 8 und einem Gehalt an Ethylenoxid im Bereich zwischen 5 und 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols,

b2ii)

eingesetzt wird.

EP 1 266 918 A2

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochelastischen Polyurethanschaumstoffen.

[0002] Hochelastische Polyurethanschaumstoffe, häufig auch als HR-Schaumstoffe bezeichnet, sind seit langem bekannt. Sie werden zumeist durch Umsetzung füllstoffhaltiger Polyole mit Isocyanaten, insbesondere TDI, MDI oder deren Mischungen, hergestellt, wobei auch modifizierte Isocyanate, insbesondere urethan-, harnstoff-, biuret- und/oder allophanatgruppenhaltige Isocyanate eingesetzt werden können. Als füllstoffhaltige Polyole kommen beispielsweise zum Einsatz:

a) Dispersionen von Homo- und/oder Copolymeren von Styrol und Acrylnitril in Polyolen, die mit Acrylnitril und/oder Styrol gefropft sind (SAN-Polyole).

b) Dispersionen von Polyharnstoffteilchen in Polyolen, wobei die Herstellung der Polyharnstoffteilchen durch Umsetzung von Diaminen und Diisocyanaten in Gegenwart des Polyols erfolgt (PHD-Polyole).

c) Dispersionen von Teilchen, welche durch Umsetzung von Alkanolaminen und Diisocyanaten in Polyolen hergestellt werden (PIPA-Polyole) oder

Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyetheralkohole.

[0003] Neben diesen füllstoffhaltigen Polyolen werden zur Herstellung von HR-Schaumstoffen zumeist auch Alkanolamine als Vernetzer eingesetzt. Die Alkanolamine bewirken eine chemische Vernetzung des Schaumstoffes und werden benötigt, um Schaumstoffe mit ausreichender Stabilität zu erhalten. Werden keine Alkanolamine eingesetzt, kommt es in der Regel zum Kollaps oder starken Absetzen des Schaumstoffes, da die Zellen nach Beendigung der Polyisocyanat-Polyadditions-Reaktion nicht genügend stabilisiert sind. Die physikalische Stabilisierung bei HR-Schaumstoffen ist im Gegensatz zu konventionellen Schaumstoffen zu diesem Zeitpunkt nicht ausreichend, da für die Herstellung von HR-Schaumstoffen spezielle Silikonstabilisatoren mit vergleichsweise geringer Aktivität eingesetzt werden. Werden andererseits aktivere Stabilisatoren, wie sie zur Herstellung von konventionellen Blockschaumstoffen verwendet werden, eingesetzt, so neigen die HR-Schaumstoffe aufgrund der insgesamt höheren Vernetzungsdichte zur Bildung geschlossenzelliger Schaumstoffe, was zum sogenannten "Schrumpfen" der Schaumstoffe in der Abkühlphase führt.

[0004] Mit der Verwendung der Alkanolaminvernetzer gehen jedoch auch einige Änderungen der mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe und dadurch auch Nachteile einher, so daß deren Gehalt im Schaumsystem nach Möglichkeit begrenzt werden muß.

[0005] So ist aus der Literatur bekannt, daß der Zusatz von Alkanolaminen, beispielsweise Diethanolamin, zu einer Erhöhung der Vernetzungsdichte des Schaumstoffs führt, da die Diethanolaminmoleküle kovalent in die Hartphasensegmente der Schaummatrix eingebunden werden. Dies wird beispielsweise in Dimitros, Wilkes: Journal of Applied Polymer Science 2000, 77, 202-216 und Dounis, Wilkes: Journal of Applied Polymer Science 1997, 65, 525- 539 beschrieben.

[0006] Der Einbau der Diethanolaminmoleküle in die Hartsegmente führt zu einer Störung der Hartphasenordnung, indem der Anteil an zwischenmolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Harnstoffeinheiten in den Hartsegmenten herabgesetzt wird. Diese Wasserstoffbrücken sind jedoch die Voraussetzung für das Auftreten von kristallinen Strukturen, die dem Schaumstoff seine typische Härte geben. Da der Anteil an Wasserstoffbrücken und damit der Anteil der kristallinen Einheiten in den Hartsegmenten herabgesetzt wird, tritt in herkömmlichen HR-Schaumstoffen durch den Zusatz von Alkanolaminvernetzern eine Verringerung der Härte der Schaumstoffe auf. Die Störung der Hartsegmente im HR-Schaum hat jedoch auch Vorteile. Bei der Deformation der Schaumstoffe durch Krafteinwirkung werden die Wasserstoffbrücken bei einer bestimmten Kraft gelöst. Bei der anschließenden Entlastung müssen sich die Wasserstoffbrückenbindungen wieder ausbilden. Diese Erholungsphase dauert umso länger je größer und ungestörter die Hartphasensegmente sind. Dadurch wird die Fläche zwischen Be- und Entlastungskurve, die sogenannte "Hysterese" größer, was sich in einer geringeren Elastizität äußert. Diethanolamin stört die Ausbildung von längeren und geordneten Hartsegmenten, so dass sich weniger Wasserstoffbrücken ausbilden können. Die Erholungsphase und die Hysterese werden dadurch kleiner.

[0007] Des weiteren ist bekannt, dass mit zunehmender Härte die Elastizität von HR-Schaumstoffen zunimmt. Prinzipiell ist die Härtereduktion in vielen Fällen unerwünscht. Hochelastische Schaumstoffe werden in der Regel eher hart eingestellt, um den hohen Anforderungen an die Komfoteigenschaften, beispielsweise hoher Elastizität, gerecht zu werden. Ein Kriterium, welches die Schaumstoffe erfüllen sollten, ist der sogenannte SAG-Faktor, der Quotient der Eindruckhärte bei 65 % Verformung und der Eindruckhärte bei 25 % Verformung (Verfahren B). Der SAG-Faktor sollte einen Wert >2,5, bevorzugt > 3 aufweisen. Weiterhin führt die Störung der Hartphasenordnung und damit der zwi-

schenmolekularen Wasserstoffbrücken durch Alkanolaminvernetzer auch zu einer geringeren Beständigkeit der Schaumstoffe gegenüber der Einwirkung von Wärme und Feuchtigkeit, da die Domänen labiler und damit beweglicher sind. Die Alkanolaminvernetzer werden über Urethan- und Harnstoffgruppen in die Polyhamstoff-Hartsegmente eingebaut. Diese zusätzlichen Urethan- und Harnstoffgruppen in den Hartsegmenten erlauben die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu eindringenden Wassermolekülen, während dies in Hartsegmenten ohne Alkanolamin nicht möglich ist, da hier die Harnstoffbindungen untereinander zu kristallinen Hartsegmenten über Wasserstoffbrücken in Wechselwirkung stehen, so dass keine zusätzlichen Wasserstoffbrücken zu Wassermolekülen ausgebildet werden können. Der negative Effekt des eingedrungenen Wassers in den Hartsegmenten äußert sich beispielsweise in der deutlichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften unter bzw. nach der Einwirkung von Feuchtigkeit. Insbesondere der sogenannte "wet compression set" (WCS), eine Druckverformungsrestmessung unter Klimabedingungen, sowie der sog. "humid aged compression set" (HACS), eine Druckverformungsrestmessung nach Feucht-Wärme-Belastung, sind bei HR-Schaumstoffen häufig zu hoch. Vor allem der WCS ist für HR-Schaumstoffe in Anwendungen als Matratzen und Polstermaterial ein wichtiges Qualitätskriterium. Neben dem Druckverformungsrest sollten sich auch die Härte sowie Zugfestigkeit und Dehnung unter der Einwirkung von Wärme und Feuchtigkeit nicht verschlechtern.

[0008] Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe von Möglichkeiten bekannt, den WCS von HR-Schaumstoffen zu verbessern. Eine Möglichkeit ist die Temperaturbehandlung der Schaumstoffe nach ihrer Fertigstellung. Dieses sogenannte "post curing" bei 120 °C wird z.B. von Brasington und Lambach (Handbook of the 35 th Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference, 1994, Seite 261-266) sowie von Skorpenske et. al. (Handbook of the 34 th Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference, 1992, Seite 650-658) und Broos et.al. (Journal of Cellular Plastics, 2000, 36, 5) beschrieben. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß der Schaumstoff nach der Herstellung einem weiteren Verarbeitungsschritt unterzogen werden muß, bei dem es durch die Hitzeeinwirkung zu einer Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften wie der Zugfestigkeit und der Dehnung kommen kann.

[0009] Gemäß EP-A-0903 362 werden niedermolekulare Kettenverlängerungsmittel bzw. Vernetzungsmittel zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen mit verbesserter Härte und erhöhter Feucht-Wärmebeständigkeit eingesetzt, beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbit oder ethylenoxidreiche Addukte dieser Verbindungen. Aufgrund ihrer hohen OH-Zahlen von 400 - 700 mgKOH/g sind diese Verbindungen zu reaktiv für die Verwendung in HR-Block-schaumstoffen, da die übrigen zur Herstellung dieser Schaumstoffe verwendeten Polyole bereits eine sehr hohe Reaktivität aufweisen, so daß bei der Verwendung der beanspruchten niedermolekularen Vernetzer geschlossene und zum Schrumpf neigende Schaumstoffe resultieren.

[0010] In EP A-731 120 wird ein Verfahren zur Herstellung von hochelastischen Schaumstoffen unter Verwendung füllstofffreier Polyole beansprucht. Als füllstofffreie Polyole werden ein Gemisch aus einem höherfunktionellen Polyol mit einem Ethylenoxidgehalt von 10 - 30 Gew.-% und einem hochreaktiven Polyol mit überwiegend primären OH-Gruppen und einem Ethylenoxidgehalt von 50 - 95 % verwendet. Nachteilig bei dieser Art der Mischung ist, bedingt durch die hohe Reaktivität und die hohe Funktionalität der Polyole und damit den hohen Vernetzungsgrad des Schaumstoffes, die sehr geringe Bruchdehnung. Der hohe Gehalt an Ethylenoxid in dem hochreaktiven Polyol führt weiterhin zu einer hohen Hydrophilie der Schaumstoffe, was deren Alterungsbeständigkeit negativ beeinflusst.

[0011] In EP-A-884 338 wird ein Verfahren zur Herstellung von elastischen Schaumstoffen mit latexähnlichen Eigenschaften, geringerer Druckverformung und besserer Feuchthalterungsbeständigkeit unter Verwendung einer Kombination aus höherfunktionellen Polyetherpolyolen mit einer Funktionalität von 4 bis 8 und Polymerpolyolen beschrieben. Die höherfunktionellen Polyole werden hergestellt durch Addition von Alkylenoxiden an höherfunktionelle Starter wie Sorbit, Mannit, oder Sucrose allein oder in Kombination mit Startern wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit. Durch den Einsatz dieser Polyolkomponente sollte der Füllstoffgehalt im Polymerpolyol verringert werden, ohne daß es zu einer Verringerung der Härte des Schaumstoffs kommt. Durch die Verwendung des höherfunktionellen Polyols in Kombination mit dem Polymerpolyol, wird insgesamt eine sehr hohe Vernetzungsdichte erzielt, was zu schlechter Zugleistung, insbesondere verringerter Bruchdehnung der Schaumstoffe führt.

[0012] In DE 19736976 wird ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere mit geringerer Druckverformung sowie höherer Härte und Zugfestigkeit, unter Zusatz von höherfunktionellen Polyetherpolyolen und Glycerin als Vernetzerkomponente beschrieben. Die höherfunktionellen Polyole werden hergestellt durch Addition von Alkylenoxiden an ein Gemisch aus höherfunktionellen Startern wie Sorbit oder Saccharose und hydroxyfunktionellen Alkylenglykolen, enthaltend 2 bis 3 aktive Wasserstoffatome. Die in den Beispielen angegebenen Schaumstoffe weisen verglichen zu einem Schaumstoff ohne höherfunktionelles Polyol keinen signifikant reduzierten und zudem auf hohem Niveau liegenden Druckverformungsrest auf. Die Verwendung von Glycerin als Vernetzerkomponente sowie der hohe Gehalt des hochfunktionellen Polyetheralkohols bedingen eine sehr hohe Vernetzungsdichte der beschriebenen Schaumstoffe. Bei der Verwendung von Glycerin bei der Herstellung von HR-Schaumstoffen, insbesondere HR-Blockschaumstoffen, kommt es zu verfahrenstechnischen Problemen.

[0013] In US 5718856 werden Mischungen aus höherfunktionellen Polyolen mit einer nominellen Funktionalität von mindestens 6 und höherfunktionellen Polymerpolyolen mit einer nominellen Funktionalität von mindestens 5,5 zur

Verminderung des wet compression sets in HR-Formschaumstoffen beansprucht. Die Herstellung von Polyolen mit derart hohen Funktionalitäten ist technologisch schwierig, nur über Vorpolymerisate möglich und daher kostenaufwendig. Derartige Polyole weisen in der Regel aufgrund ihrer hohen Funktionalität eine hohe Viskosität auf und sind aus diesem Grund schlecht zu verarbeiten.

- 5 [0014] WO 95/15990 beschreibt die Verwendung einer Polyolkomponente aus einem sehr hohen Anteil an hochfunktionellen, insbesondere sechsfunktionellen Polyolen und einem sehr geringen Anteil eines Polyols mit einem Gehalt an Ethylenoxid von mindestens 30 Gew.-% für hochelastische Schaumstoffe. Als Vorteil dieser Polyolzusammensetzung wurde die Möglichkeit der Verwendung hoher Gehalte an Alkanolamin in der Schaumzusammensetzung genannt, was zu besseren Flammseigenschaften der Schäume führen soll. Dabei werden bis zu 5 Gew.-% an Diethanolamin als Vernetzer eingesetzt. Der Einsatz so hoher Mengen an Alkanolamin ist jedoch mit den beschriebenen Nachteilen verbunden.

- 10 [0015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, hochelastische Polyurethanschaumstoffe, insbesondere hochelastische Polyurethanblockweichschaumstoffe, mit verbesserter Alterungsbeständigkeit gegen Wärme und Feuchtigkeit, insbesondere verbessertem wet compression set (WCS) und humid aged compression set (HACS), und ausreichender Härte herzustellen. Dabei sollen möglichst geringe Mengen an Alkanolaminvernetzer eingesetzt werden.

- 15 [0016] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass sich der Gehalt an Alkanolamin in den Schaumformulierungen deutlich reduzieren lässt, ohne daß es zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der Schaumstoffe kommt, wenn zur Herstellung von hochelastischen Schaumstoffen eine Mischung aus Polymerpolyolen, höherfunktionellen hochmolekularen Polyolen und niederfunktionellen hochmolekularen Polyolen eingesetzt wird.

- 20 [0017] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochelastischen Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von

a) Polyisocyanaten mit

- 25 b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen,

dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) eine Mischung, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung,

- 30 b1) 5 bis 75 Gew.-% mindestens eines Polymerpolyols

b2) 25 bis 95 Gew.-% einer Mischung, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung b2),

- 35 b2i) 70 bis 98 Gew.-% mindestens eines Polyetheralkohols mit einem Molekulargewicht im Bereich von 3500 bis 6500 g/mol, mit einer Funktionalität kleiner oder gleich 3, vorzugsweise 2 bis 3, mit einem Gehalt an Ethylenoxid im Bereich zwischen 8 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, und

- 40 b2ii) 2 bis 30 Gew.-% mindestens eines Polyetheralkohols mit einem Molekulargewicht größer 4000 g/mol bis 7000 g/mol, einer Funktionalität zwischen 4 und 8 und einem Gehalt an Ethylenoxid im Bereich zwischen 5 und 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols,

eingesetzt wird.

- 45 [0018] Vorzugsweise enthält die Reaktionsmischung auch Alkanolamine als Vernetzer. Diese werden in einer Menge von 0,2 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Komponente b), eingesetzt. Als Alkanolamine seien beispielhaft genannt Diethanolamin, Diisopropanolamin, 3-(2-Hydroxyethylamino)-1-propanol, N-(2-aminoethyl)-ethanolamin, Triisopropanolamin, Triethanolamin. Neben Alkanolaminen können auch Glycerin und Trimethylolpropan und/oder mehrfunktionelle Amine wie Diethylentriamin, (3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin) und/oder Dipropylentriamin in einer Menge von 0,2 bis 3,0 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Komponente b) als Vernetzer eingesetzt werden.

- 50 [0019] Die Polymerpolyole sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend

b1i) Dispersionen von Homo- und/oder Copolymeren von Styrol und Acrylnitril in Polyolen (SAN-Polyole), hergestellt durch in situ-Copolymerisation von Acrylnitril und/oder Styrol in Carrierpolyolen vom Typ b2i), mit einem Feststoffgehalt im Bereich zwischen 35 und 55 Gew.-% und einer OH-Zahl im Bereich zwischen 15 und 25 mg KOH/g.

b1ii) Dispersionen von Polyhamstoffteilchen in Polyolen, wobei die Polyhamstoffteilchen durch Umsetzung von Diaminen und Diisocyanaten in den Polyolen erfolgt (PHD-Polyole), wie sie beispielsweise in DE 2519004, DE

2513815 und DE 4007063 beschrieben sind.

b1iii) Dispersionen von Teilchen, die durch Umsetzung von Alkanolaminen mit Diisocyanaten in Polyolen hergestellt werden (PIPA-Polyole).

[0020] Diese Produkte sind allgemein bekannt und handelsüblich.

[0021] Bei den Polyetheralkoholen b2i) handelt es sich vorzugsweise, wie ausgeführt, um reaktive Polyetheralkohole mit einem Molekulargewicht zwischen 3500 und 6500 g/mol, bevorzugt 4000 und 6000 g/mol, hergestellt durch Addition von Alkylenoxiden an 2- oder 3-funktionelle Startsubstanzen wie Glycerin oder Trimethylolpropan, wobei das Ethylenoxid vorzugsweise am Kettenende angelagert wird.

[0022] Die Polyetheralkohole b2ii) haben, wie ausgeführt, ein Molekulargewicht von 4000 g/mol bis 7000 g/mol, eine Funktionalität von 4 bis 8, primäre OH-Gruppen, einen Ethylenoxidgehalt von 5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt ≤ 9 Gew.-%, wobei vorzugsweise zumindest ein Teil des verwendeten Ethylenoxids am Kettenende angelagert wird. Aufgrund der dadurch gebildeten primären OH-Gruppen sind diese Polyetheralkohole besonders zur Herstellung von HR-Schaumstoffen geeignet. Signifikante Beeinträchtigungen der Eigenschaften der Schaumstoffe, wie dies häufig bei der Verwendung von niedermolekularen Vernetzungsmitteln beobachtet werden, treten bei der Verwendung dieser Polyetheralkohole nicht auf.

[0023] Als Startermoleküle zur Herstellung der Polyetheralkohole b2ii) werden Verbindungen mit mindestens 4 aktiven Wasserstoffatomen, beispielsweise Sorbit, Mannit, Saccharose, Xylit, Maltit, Maltose, Lactose und Fructose, bevorzugt Sorbit und Saccharose eingesetzt. Diese Verbindungen können als Startmoleküle allein oder in Mischung mit Verbindungen mit einer Funktionalität < 4 , wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Alkylenoxiden, zumeist Propylenoxid und/oder Ethylenoxid, zur Reaktion gebracht werden. Dabei ist die Menge der Verbindungen mit einer Funktionalität ≤ 4 so zu bemessen, daß die durchschnittliche Funktionalität der resultierenden Polyetheralkohole mindestens 4 beträgt.

[0024] In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Polyetheralkohole b2ii) werden die Verbindungen mit mindestens 4 aktiven Wasserstoffatomen gemeinsam mit aliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Aminen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen mit den Alkylenoxiden umgesetzt. Vorzugsweise werden aliphatische Amine mit 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 2, vorzugsweise 2 primären Aminogruppen, eingesetzt. Bevorzugte Amine sind Ethylendiamin und Propylendiamin.

[0025] Die Verwendung von primäre und/oder sekundäre Amine enthaltenden Startergemischen zur Herstellung der Polyetheralkohole b2ii) hat Vorteile. So lassen sich durch die Verwendung von derartigen Startergemischen Polyole mit katalytischer Aktivität herstellen, da durch die Umsetzung des primären und sekundären Amins mit Alkylenoxiden sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen im Polyolmolekül erzeugt werden. Diese sekundären und/oder tertiären Aminogruppen dienen als katalytisch aktive Zentren, so daß die resultierenden Polyole zur Aktivierung der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion befähigt sind. Durch diese zusätzliche katalytische Wirkung der eingesetzten Polyole wird es möglich, den Anteil der üblicherweise verwendeten flüchtigen Aktivatoren, wie beispielsweise Triethylendiamin oder Dimethylaminoethylether, die zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen verwendet werden, zu reduzieren. Dies ist von großer Bedeutung, um insbesondere den immer höher werdenden Anforderungen an geringen Mengen an flüchtigen Bestandteilen in Polyurethanschaumstoffen zu genügen.

[0026] Die Polyetheralkohole b2ii) führen zu einer Erhöhung des Vernetzungsgrades und damit der Härte des Schaumstoffes. Es wurde festgestellt, dass die Verwendung der Polyetheralkohole b2ii) zu einer signifikanten Verbesserung der Beständigkeit der Schaumstoffe gegen Feuchtigkeit und Wärme, insbesondere zu einer signifikanten Verbesserung des wet compression set und des sog. "humid aged compression set" (HACS), dem Druckverformungsrest nach Feuchtwärmelagerung führt.

[0027] Durch die Verwendung der höherfunktionellen Polyetheralkohole b2ii) kann der Anteil an Alkanolaminvernetzer deutlich, vorzugsweise auf einen Gehalt unter 1,5 Gew.-%, insbesondere auf einen Gehalt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Komponente b), gesenkt werden, ohne dass dies zu einer Verschlechterung der Stabilität der Schaumstoffe, führt, die sich beispielsweise in einem starken Absetzen der Schaumstoffe bis hin zum Kollaps, zeigen kann. Die Senkung des Anteils an Alkanolaminvernetzer ist, wie oben beschrieben, wünschenswert. So führen Alkanolaminvernetzer durch ihren Einbau zur Störung der Ordnung der Hartsegmente, was mit den bereits beschriebenen Nachteilen, insbesondere einer signifikanten Erhöhung des wet compression set verbunden ist. Zudem werden Bindungsspaltungen durch Alkanolamine verstärkt, da diese nach ihrem Einbau in die Hartsegmente katalytisch aktive tertiäre N-Zentren aufweisen. Diese Bindungsbrüche durch hydrolytische Spaltung sind maßgeblich für den Abfall der mechanischen Eigenschaften verantwortlich.

[0028] Zu den weiteren für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Ausgangsverbindungen ist im einzelnen folgendes zu sagen:

[0029] Als Polyisocyanate a) kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle Isocyanate mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen im Molekül zum Einsatz. Dabei können sowohl aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat

(HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI), oder vorzugsweise aromatische Isocyanate, wie Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten (Roh-MDI), vorzugsweise TDI und MDI, besonders bevorzugt TDI, verwendet werden. Es ist auch möglich, Isocyanate einzusetzen, die durch den Einbau von Urethan-, Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Uretonimin- und anderen Gruppen modifiziert wurden, sogenannte modifizierte Isocyanate. Bevorzugte Prepolymere sind MDI-Prepolymere mit einem NCO-Gehalt zwischen 20 und 35 % bzw. deren Mischungen mit Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten (Roh-MDI).

[0030] Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt zumeist in Anwesenheit von Katalysatoren, beispielsweise tertiären Aminen oder organischen Metallverbindungen, insbesondere Zinnverbindungen. Als Zinnkatalysatoren werden bevorzugt zweiwertige Zinnsalze von Fettsäuren wie Zinndioctoat und zinnorganische Verbindungen wie Dibutylzinndilaurat verwendet.

[0031] Die Umsetzung erfolgt gegebenenfalls in Anwesenheit von Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, wie Füllstoffen, Zellreglern, oberflächenaktiven Verbindungen und/oder Flammschutzmitteln. Bevorzugte Flammschutzmittel sind flüssige Flammschutzmittel auf Halogen-Phosphor-Basis wie Trichlorpropylphosphat, Trichlorethylphosphat.

[0032] Weitere Angaben zu den verwendeten Ausgangsstoffen, Katalysatoren sowie Hilfs- und Zusatzstoffen finden sich beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag München, 1. Auflage 1966, 2. Auflage, 1983 und 3. Auflage, 1993.

[0033] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden die organischen Polyisocyanate mit den Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen im Beisein der genannten Treibmittel, Katalysatoren und Hilfs- und/oder Zusatzstoffe zur Reaktion gebracht.

[0034] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden das Isocyanat und die Polyolkomponente zumeist in einer solchen Menge zusammengebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von Isocyanatgruppen zur Summe der aktiven Wasserstoffatome 0,7 bis 1:1,25, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 beträgt.

[0035] Die Herstellung der Polyurethan-Schaumstoffe erfolgt vorzugsweise nach dem one-shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdrucktechnik. Die Schaumstoffe können in offenen oder geschlossenen metallischen Formwerkzeugen oder durch das kontinuierliche Auftragen des Reaktionsgemisches auf Bandstraßen zur Erzeugung von Schaumblöcken hergestellt werden.

[0036] Besonders vorteilhaft ist es, nach dem sogenannten Zweikomponentenverfahren zu arbeiten, bei dem, wie oben ausgeführt, eine Polyol- und eine Isocyanatkomponente hergestellt und verschäumt wird. Die Komponenten werden vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich zwischen 15 bis 90 °C, vorzugsweise 20 bis 60 °C und besonders bevorzugt 20 bis 35 °C vermischt und in das Formwerkzeug beziehungsweise auf die Bandstraße gebracht. Die Temperatur im Formwerkzeug liegt zumeist im Bereich zwischen 20 und 110 °C, vorzugsweise 30 bis 60 °C und besonders bevorzugt 35 bis 55 °C.

[0037] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten hochelastischen Polyurethanschaumstoffe zeichnen sich durch gute Härteeigenschaften und eine hohe Beständigkeit gegen Feuchtigkeit und Wärme aus. Besonders vorteilhaft sind die geringeren HACS- und WCS-Werte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schaumstoffe. Der wet compression set nach DIN EN ISO 1856, Verfahren C, weist zumeist einen Wert < 20 %, bevorzugt < 15 % auf. Der HACS-Wert nach DIN EN ISO 1856, Verfahren A, ist zumeist kleiner als 15 %, bevorzugt kleiner als 10 %.

[0038] Die Erfindung soll an den nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiele 1 bis 21

Beschreibung der eingesetzten Polyetherpolyole

Polymer-Polyole b1):

[0039] Lupranok® 4300 (BASF AG): SAN-Polymerpolyol, hergestellt durch in-situ-Polymerisation von Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 1:1 in einem Carrierpolyol vom Typ b2i) (Pluracok® 538) mit einem SAN-Gehalt von 50 % und einer OH-Zahl von 17,5 mg KOH/g.

[0040] Lupranok® 4800 (BASF AG): SAN-Polymerpolyol, hergestellt durch in-situ-Polymerisation von Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 1:2 in einem Carrierpolyol vom Typ b2i) (Lupranok® 2095) mit einem SAN-Gehalt von 45 % und einer OH-Zahl von 20,0 mg KOH/g.

Polyole b2i):

[0041] Lupranok® 2095 (BASF AG): Polyetherpolyol der OH-Zahl 35 mgKOH/g, hergestellt durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an Glycerin als Startmolekül mit einem Gehalt an 13,3 Gew.-% Ethylenoxid als EO-Endblock

und einer nominellen Funktionalität von 2,72.

Polyole b2ii):

- 5 **[0042]** b2ii)1: Polyetherpolyol der OH-Zahl 42 mgKOH/g, hergestellt durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an Sorbitol als Startmolekül mit einem Gehalt an 10 Gew.-% Ethylenoxid als EO-Endblock und einer nominellen Funktionalität von 4,3.
- [0043]** b2ii)2: Polyetherpolyol der OH-Zahl 38 mgKOH/g, hergestellt durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an ein Gemisch aus Ethylendiamin und Sorbitol als Startmoleküle mit einem Gehalt an 9 Gew.-% Ethylenoxid als EO-Endblock und einer nominellen Funktionalität von 4,5.
- 10 **[0044]** b2ii)3: Polyetherpolyol der OH-Zahl 36 mgKOH/g, hergestellt durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an ein Gemisch aus Ethylendiamin und Sorbitol als Startmoleküle mit einem Gehalt an 15 Gew.-% Ethylenoxid als EO-Endblock und einer nominellen Funktionalität von 4,5.
- [0045]** b2ii)4: Polyetherpolyol der OH-Zahl 37 mgKOH/g, hergestellt durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an ein Gemisch aus Ethylendiamin und Sorbitol als Startmoleküle mit einem Gehalt an 9 Gew.-% Ethylenoxid als EO-Endblock und einer nominellen Funktionalität von 5,2.
- 15 **[0046]** b2ii)5: Polyetherpolyol der OH-Zahl 37 mgKOH/g, hergestellt durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an ein Gemisch aus Ethylendiamin und Sorbitol als Startmoleküle mit einem Gehalt an 15 Gew.-% Ethylenoxid als EO-Endblock und einer nominellen Funktionalität von 5,2.
- 20 **[0047]** b2ii)6: Polyetherpolyol der OH-Zahl 34 mgKOH/g, hergestellt durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an Sorbitol als Startmolekül mit einem Gehalt an 9 Gew.-% Ethylenoxid als EO-Endblock und einer nominellen Funktionalität von 6,0.
- [0048]** b2ii)7: Polyetherpolyol der OH-Zahl 38 mgKOH/g, hergestellt durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an ein Gemisch aus Ethylendiamin und Saccharose als Startmoleküle mit einem Gehalt an 9 Gew.-% Ethylenoxid als EO-Endblock und einer nominellen Funktionalität von 6,0.
- 25 **[0049]** b2ii)8: Polyetherpolyol der OH-Zahl 33 mgKOH/g, hergestellt durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an ein Gemisch aus Ethylendiamin und Saccharose als Startmoleküle mit einem Gehalt an 15 Gew.-% Ethylenoxid als EO-Endblock und einer nominellen Funktionalität von 6,0.
- [0050]** Unter den üblichen Bedingungen der Schaumstoffherstellung nach dem "one-shot"-Verfahren werden folgende Verbindungen miteinander zur Reaktion gebracht:
- 30

Tabelle 1

Beispiel	1(V)	2	3	4	5	6	7	8	9
35 Lupranol 4800	35,00	35	35	35	35	35	35	35	35
Lupranol 2095	65,00	55	55	55	55	55	55	55	55
Polyol b2ii)1		10							
Polyol b2ii)2			10						
40 Polyol b2ii)3				10					
Polyol b2ii)4					10				
Polyol b2ii)5						10			
45 Polyol b2ii)6							10		
Polyol b2ii)7								10	
Polyol b2ii)8									10
50 DEOA 85 %	1,40	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Wasser	2,10	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18
Tegostab B 8681 LF (Goldschmidt)	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Lupragen N 201 (BASF AG)	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
55 Lupragen N 206 (BASF AG)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Dibutylzinndilaurat	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Beispiel	1(V)	2	3	4	5	6	7	8	9
Trichlorpropylphosphit	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Lupranat T80 (BASF AG)-Index	110	110	110	110	110	110	110	110	110
Raumgewicht [kg/m ³]	38,9	38,7	39,6	40	38,4	38,6	38,5	38,8	39,1
Zugfestigkeit [kPa]	121	115	115	106	117	117	108	118	119
Dehnung [%]	131	124	124	111	125	129	119	125	123
Stauchhärte 40 % [kPa]	4,1	4,3	4,7	4,6	4,4	4,4	4,4	4,3	4,3
DVR [%]	3,9	3,5	3,3	3,6	2,8	2,2	3,7	3,6	3,1
RPE [%]	63	60	57	54	57	57	59	61	60
Eindruckhärte 25 %	165	175	189	193	183	178	184	182	184
Eindruckhärte 40 %	228	233	254	259	245	241	245	241	245
Eindruckhärte 65 %	423	418	466	481	449	442	450	429	439
SAG-Faktor	2,56	2,39	2,47	2,49	2,45	2,48	2,45	2,36	2,39
HACS [%]	8,5	4,1	6,3	4,7	4,8	4,8	5,4	3,9	4,2
WCS [%]	13,5	7,2	6,9	6,8	8,2	8,4	8,4	8,4	7,2

[0051] Die Mengen der Einsatzstoffe sind Gewichtsteile.

V - Vergleichsversuch

Lupranat® T80 - Toluylendiisocyanat 80:20 der BASF AG

[0052] Bestimmung des WCS: (wet compression set): Ein Schaumprobekörper wird 22 Stunden bei 50 °C, 95 % relativer Luftfeuchtigkeit und 70 % Stauchung im gestauchten Zustand gelagert nach DIN EN ISO 1856, Verfahren C.

[0053] HACS: (humid aged compression set): Lagerung eines Schaumprobekörpers bei 120 °C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit, 5 Stunden nach DIN EN ISO 2440. Danach Druckverformungsrestmessung über einen Zeitraum von 22 Stunden bei 70 °C und 50 % Stauchung nach DIN EN ISO 1856, Verfahren A.

SAG-Faktor:

SAG-Faktor = ILD 65 % / ILD 25 %

(Quotient aus der Eindruckhärte bei 65 % Verformung geteilt durch die Eindruckhärte bei 25 % Verformung)

[0054] Lupragen® N 206: 70 %-ige Lösung von Bis(dimethylaminoethyl)ether in Dipropylenglykol

[0055] Lupragen® N 201: 33 %-ige Lösung von Triethylendiamin in Dipropylenglykol

[0056] Tegostab® B 8681 : Stabilisator und Zellregulator für hochelastische Schaumstoffe auf Silikonbasis

[0057] Wie Tabelle 1 zeigt, bewirkt die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolkombination (Beispiele 2 bis 9) eine deutliche Senkung des wet compression set und des HACS sowie des normalen Druckverformungsrestes. Aus der Tabelle 1 geht des weiteren hervor, dass bei Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolkombination der Anteil an Diethanolamin deutlich gesenkt werden kann, ohne dass es zu einer signifikanten Änderung der mechanischen Eigenschaften kommt. Auffällig ist insbesondere, dass sich die Härten durch die Reduktion des Diethanolamins deutlich erhöhen lassen. Die Abhängigkeit der Härten von dem Anteil an Alkanolaminvernetzer ist nochmals deutlicher in Tab. 3 dargestellt. Der durch die Reduzierung des Diethanolamins hervorgerufene Stabilitätsverlust kann überraschenderweise durch den Austausch gegen höherfunktionelle Polyole (i) 1-8 ausgeglichen werden, ohne dass dies zu einer nennenswerten Verschlechterung der Zugfestigkeit und Dehnung führt.

Tabelle 2

Beispiel	10 (V)	11	12	13	14	15	16	17
Lupranol® 4300	35,00	35	35	35	35	35	35	35
Lupranol® 2095	65,00	55	55	55	55	55	55	55
Polyol b1ii1								
Polyol b2ii2		10						
Polyol b2ii3			10					
Polyol b2ii4				10				
Polyol bsii5					10			
Polyol b2ii6						10		
Polyol b2ii7							10	
Polyol b2ii8								10
DEOA 85 %	1,50	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Wasser	2,00	2,31	2,31	2,31	2,31	2,31	2,31	2,31
Tegostab® B 8681 LF (Goldschmidt)	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Lupragen® N 201 (BASF AG)	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Lupragen® N 206 (BASF AG)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Dibutylzinndilaurat	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Trichlorpropylphosphit	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Lupranat® T80 (BASF AG)-Index	115	115	115	115	115	115	115	115
Raumgewicht [kg/m³]	37,3	35,8	36	38	36,2	36,7	35	34,8
Zugfestigkeit [kPa]	112	107	108	129	127	131	106	98
Dehnung [%]	125	118	108	131	122	129	111	105
Stauchhärte 40 % [kPa]	4,1	4,8	5	5	4,6	4,9	4,9	4,7
DVR [%]	3,2	3,1	4,5	4,2	3,6	3,7	3,4	4,4
RPE [%]	54	49	47	56	56	56	49	50
Eindruckhärte 25 %	163	186	192	183	191	197	187	181
Eindruckhärte 40 %	220	256	265	251	262	265	258	250
Eindruckhärte 65 %	401	481	499	454	481	480	485	469
SAG-Faktor	2,46	2,58	2,6	2,48	2,52	2,43	2,59	2,59
HACS [%]	16,2	8	11	7,2	7,7	8,1	10,7	9,9
Wet set [%]	28,6	11,2	12	11,8	12,1	9,7	12,9	12,9

[0058] Wie Tabelle 2 zeigt, bewirkt die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolkombination 1-8 (Beispiele 11-17) eine deutliche Senkung des wet compression set und des HACS. Aus der Tabelle 2 geht des weiteren hervor, dass der Anteil an Diethanolamin deutlich gesenkt werden kann. Der durch die Reduzierung des Diethanolamins hervorgerufene Stabilitätsverlust kann durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolkombination ausgeglichen werden, ohne dass dies zu einer nennenswerten Verschlechterung von Zugfestigkeit und Dehnung führt.

Tabelle 3

Beispiel	18	19	20	21
Lupranok® 4300	35,00	35,00	35,00	35,00
Lupranok® 2095	55,00	55,00	55,00	55,00
Polyol 2ii1	10,00	10,00	10,00	10,00
DEOA 85 %	1,40	1,00	0,60	0,40
Wasser	2,10	2,10	2,10	2,10
Tegostab® B 8681 LF (Goldschmidt)	0,80	0,80	0,80	0,80
Lupragen® N 201 (BASF AG)	0,12	0,12	0,12	0,12
Lupragen® N 206 (BASF AG)	0,04	0,04	0,04	0,04
Dibutylzinndilaurat	0,10	0,10	0,10	0,10
Trichlorpropylphosphit	1,50	1,50	1,50	1,50
Lupranat® T80 (BASF AG)-Index	110	110	110	110
Raumgewicht [kg/m ³]	37,1	37,5	37,5	39,5
Zugfestigkeit [kPa]	113	121	116	135
Dehnung [%]	112	118	132	151
Stauchhärte 40 % [kPa]	4,2	4,7	4,7	5,3
DVR [%]	4,4	3,5	2,9	3,9
RPE [%]	54	50	49	49
Wet set [%]	33	27	9,5	9,6

[0059] Tab. 3 zeigt den Einfluss des Gehaltes an Diethanolamin auf die Stauchhärte der Schaumstoffe. Diese nimmt mit zunehmendem Gehalt an Diethanolamin bei konstantem Gehalt an Polyol b2ii1 deutlich ab. Diese Härteabnahme ist auf den Effekt des Diethanolamins zurückzuführen und kann durch die Zugabe an höheren Mengen an Polyol b2ii ausgeglichen werden. Des weiteren zeigt die Tabelle den positiven Effekt des Zusatzes von Polyol b2ii in Kombination mit reduzierten Anteilen an Alkanolamin.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochelastischen Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von

a) Polyisocyanaten mit

b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen,

dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) eine Mischung, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung,

b1) 5 bis 75 Gew.-% mindestens eines Polymerpolyols

b2) 25 bis 95 Gew.-% einer Mischung, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung b2)

b2i) 70 bis 98 Gew.-% mindestens eines Polyetheralkohols mit einem Molekulargewicht im Bereich von 3500 und 6500 g/mol, mit einer Funktionalität kleiner oder gleich 3 und mit einem Gehalt an Ethylenoxid im Bereich zwischen 8 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, und

b2ii) 2 bis 30 Gew.-% mindestens eines Polyetheralkohols mit einem Molekulargewicht größer 4000 bis 7000 g/mol, einer Funktionalität zwischen 4 und 8 und einem Gehalt an Ethylenoxid im Bereich zwischen 5 und 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols,

5 eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reaktionsmischung Alkanolamine in einer Menge von 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente b) enthält.

10 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Alkanolamine ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend Diethanolamin, Diisopropanolamin, 3-(2-Hydroxyethylamino)-1-propanol, N-(2-aminoethyl)-ethanolamin, Triisopropanolamin, Triethanolamin.

15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymerpolyole b1) ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend

b1i) Dispersionen von Homo- und/oder Copolymeren von Styrol und Acrylnitril in Polyolen,

20 b1ii) Dispersionen von Polyhamstoffteilchen in Polyolen, wobei die Polyhamstoffteilchen durch Umsetzung von Diaminen und Diisocyanaten in den Polyolen erfolgt,

b1iii) Dispersionen von Teilchen, die durch Umsetzung von Alkanolaminen mit Diisocyanaten in Polyolen hergestellt werden,

25 und Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polyetheralkohole b2ii) herstellbar sind durch Umsetzung von Verbindungen mit mindestens 4 aktiven Wasserstoffatomen mit Alkylenoxiden.

30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polyetheralkohole b2ii) herstellbar sind durch Umsetzung von Mischungen aus Verbindungen mit mindestens 4 aktiven Wasserstoffatomen und Verbindungen mit weniger als 4 aktiven Wasserstoffatomen mit Alkylenoxiden.

35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polyetheralkohole b2ii) herstellbar sind durch Umsetzung von Mischungen aus Verbindungen mit mindestens 4 aktiven Wasserstoffatomen und aliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Aminen mit Alkylenoxiden.

40 8. Hochelastischen Polyurethanschäumstoffe, herstellbar durch Umsetzung von

a) Polyisocyanaten mit

b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen,

45 **dadurch gekennzeichnet, daß** als Verbindungen mit zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) eine Mischung, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung,

b1) 5 bis 75 Gew.-% eines Polymerpolyols

50 b2) 25 bis 95 Gew.-% einer Mischung, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung b2),

b2i) 70 bis 98 Gew.-% eines Polyetheralkohols mit einem Molekulargewicht im Bereich von 3500 und 6500 g/mol, mit einer Funktionalität kleiner oder gleich 3 und mit einem Gehalt an Ethylenoxid im Bereich zwischen 8 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, und

55 b2ii) 2 bis 30 Gew.-% eines Polyetheralkohols mit einem Molekulargewicht größer 4000 bis 7000 g/mol, einer Funktionalität zwischen 4 und 8 und einem Gehalt an Ethylenoxid im Bereich zwischen 5 und 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols.

EP 1 266 918 A2

9. Hochelastische Polyurethanschaumstoffe mit einem Wert für die humid aged compression set nach DIN EN ISO 2440 und DIN EN ISO 1856, Verfahren A von kleiner 15 % und einem Wert für die wet compression set nach DIN EN ISO 1856, Verfahren C von kleiner 20 %.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 266 918 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
02.01.2003 Patentblatt 2003/01

(51) Int Cl.7: **C08G 18/48**

(43) Veröffentlichungstag A2:
18.12.2002 Patentblatt 2002/51

(21) Anmeldenummer: **02010786.8**

(22) Anmeldetag: **15.05.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Arlt, Andreas**
49457 Drebber (DE)
• **Wagner, Klaus**
49419 Wagenfeld (DE)
• **Varenkamp, Volker**
49448 Stemshorn (DE)

(30) Priorität: **15.06.2001 DE 10129062**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von hochelastischen Polyurethanschaumstoffen**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochelastischen Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von

a) Polyisocyanaten mit

b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen,

dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) eine Mischung, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung,

- b1) 5 bis 75 Gew.-% mindestens eines Polymerpolyols
b2) 25 bis 95 Gew.-% einer Mischung, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung b2),
b2i) 70 bis 98 Gew.-% mindestens eines Poly-

theralkohols mit einem Molekulargewicht im Bereich von 3500 und 6500 g/mol, mit einer Funktionalität kleiner oder gleich 3 und mit einem Gehalt an Ethylenoxid im Bereich zwischen 8 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, und
b2ii) 2 bis 30 Gew.-% mindestens eines Polyetheralkohols mit einem Molekulargewicht größer 4000 bis 7000 g/mol, einer Funktionalität zwischen 4 und 8 und einem Gehalt an Ethylenoxid im Bereich zwischen 5 und 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols,

eingesetzt wird.

EP 1 266 918 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 0786

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,A	EP 0 884 338 A (BAYER AG) 16. Dezember 1998 (1998-12-16) * Ansprüche 1-9 *	1-8	C08G18/48
D,A	EP 0 731 120 A (BAYER AG) 11. September 1996 (1996-09-11) * Ansprüche 1-8 *	1-8	
A	EP 0 778 301 A (SHELL INT RESEARCH) 11. Juni 1997 (1997-06-11) * description *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 22. Juli 2002	Prüfer Buestrich, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	

EPO FORM 1503 (03.02.02) (P/4003)



Europäisches
Patentamt

Nummer der Anmeldung

EP 02 01 0786

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei Ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

- ☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:
- ☒ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

1 - 8



Europäisches
Patentamt

**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 02 01 0786

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-8

Der unabhängige Anspruch 1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochelastischen Polyurethanschaumstoffen, welches durch die Umsetzung von Polyisocyanaten mit einer definierten Mischung von Polyetheralkoholen gekennzeichnet ist.

Der unabhängige Anspruch 8 beansprucht hochelastische Polyurethanschaumstoffe die durch das in Anspruch 1 beschriebene Verfahren darstellbar sind und die in Anspruch 1 beschriebene Zusammensetzung verwenden.

2. Anspruch : 9

Der unabhängige Anspruch 9 beschreibt hochelastische Polyurethanschaumstoffe ohne Einschränkung ihrer Zusammensetzung. Die Schaumstoffe sind charakterisiert durch die Parameter HACS und WCS.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 0786

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-07-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0884338 A	16-12-1998	DE 19725020 A1	24-12-1998
		AT 225376 T	15-10-2002
		CA 2240225 A1	13-12-1998
		EP 0884338 A1	16-12-1998
		NO 982683 A	14-12-1998
		PL 326779 A1	21-12-1998
		US 5977198 A	02-11-1999
EP 0731120 A	11-09-1996	DE 19508079 A1	12-09-1996
		AT 223935 T	15-09-2002
		DE 59609631 D1	17-10-2002
		EP 0731120 A2	11-09-1996
EP 0778301 A	11-06-1997	EP 0778301 A1	11-06-1997
		AU 704491 B2	22-04-1999
		AU 7418496 A	12-06-1997
		BR 9605862 A	25-08-1998
		CZ 9603519 A3	11-06-1997
		HU 9603357 A2	29-12-1997
		JP 9176270 A	08-07-1997
		NZ 299890 A	19-12-1997
		PL 317341 A1	09-06-1997
		RU 2166516 C2	10-05-2001
		SG 48496 A1	17-04-1998
		TR 970482 A2	21-06-1997
		TW 464663 B	21-11-2001
		US 6068790 A	30-05-2000
		ZA 9610229 A	09-06-1997

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82